

Alpha-alumina-coated substrates for sepn. m mbranes etc. - by coating with colloidal solns. of hydrolysed aluminium beta-di:ketone complexes, and heating to at least 900 deg. C

Patent Number: DE4116522
Publication date: 1991-11-28
Inventor(s): SCHMIDT HELMUT (DE); NASS RUEDIGER (DE); SPORN DIETER (DE); BREHLER KLAUS-PETER (DE); EGGER CHRISTIAN (DE)
Applicant(s):: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Requested Patent: DE4116522
Application Number: DE19914116522 19910521
Priority Number(s): DE19914116522 19910521; DE19904016637 19900523
IPC Classification: B01D71/02 ; B01J21/04 ; B05D1/40 ; C04B38/00 ; C04B41/87 ; C09D1/12 ; C12N11/14 ; C23C26/00
EC Classification: C04B41/50P10, C04B41/52
Equivalents:

Abstract

Prodn. of alpha-alumina-coated substrates (I) involves coating the substrates with colloidal solns. (II) of condensed Al/beta-diketone complexes. These solns. are obtd. by reaction of hydrolysable Al cpds. of formula $RR'R''Al$ (III) (with R, R', R'' = 1-8C alkyl, alkoxy or acyl, or anions, pref. nitrate, perchlorate, chloride or sulphate) with beta-diketones of formula $R1-CO-CHR2-CO-R3$ (IV) (with R1, R2, R3 = H, or 1-4C alkyl or alkoxy) in inert solvent, followed by hydrolytic condensn. of the complex obtd. using at least the amt. of water required for complete hydrolysis and sufficient solvent to give a colloidal soln.; the coated substrate is dried and heated to at least 900 deg.C to produce crystallisation.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as microporous coated substrates for the prodn. of ultrafiltration or gas-sepn. membranes, or support materials for catalysts and enzyme indicators. The process enables substrates of various types and surface structures to be coated with alpha-alumina particles with narrow particle size distribution and controlled size, even in the sub-micron range; the regular arrangement of the particles gives a narrow pore size distribution, with dia. in the range below 10 nm for sepn. membranes.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 41 16 522 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 16 522.5
㉔ Anmeldetag: 21. 5. 91
㉕ Offenlegungstag: 28. 11. 91

⑤ Int. Cl.⁵:
C 04 B 41/87
C 04 B 38/00
C 23 C 28/00
B 05 D 1/40
B 01 J 21/04
C 12 N 11/14
B 01 D 71/02
C 09 D 1/12
// B 01 D 61/14,53/22

DE 41 16 522 A 1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
23.05.90 DE 40 16 637.8

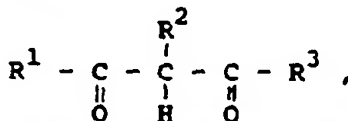
⑦① Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
Schmidt, Helmut; Naß, Rüdiger, 6600 Saarbrücken,
DE; Sporn, Dieter, 8708 Höchberg, DE; Brehler,
Klaus-Peter; Egger, Christian, 8700 Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von mit α - Al_2O_3 beschichteten Substraten

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit α - Al_2O_3 beschichteten Substraten durch hydrolytische Kondensation von Aluminiumverbindungen. Man überführt hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $\text{AlRR}'\text{R}''$, in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, oder Anionen bedeuten, vor der Hydrolyse mit β -Diketonen der Formel



in der R¹, R² und R³ jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen oder Wasserstoff-Atome bedeuten, in Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen, man kondensiert die Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen hydrolytisch, man beschichtet die Substrate mit einer kolloidalen Lösung der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen und erhitzt diese auf Temperaturen von $\geq 800^\circ\text{C}$.

DE 41 16 522 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit α - Al_2O_3 beschichteten Substraten durch hydrolytische Kondensation von Aluminiumverbindungen.

α - Al_2O_3 ist das einzige thermodynamisch stabile Aluminiumoxid. Es ist eine sehr harte, temperaturbeständige, wasser- und säurestabile Substanz, die aufgrund ihrer vorteilhaften thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften vielfältige Einsatzmöglichkeiten bietet. So wird z. B. α - Al_2O_3 als Schleif- und Poliermittel oder zur Herstellung von keramischen Materialien, wie etwa von hochfeuerfesten Bauteilen und chemischen Geräten, verwendet. Die Herstellung von α - Al_2O_3 kann z. B. durch Erhitzen von Aluminiumhydroxid oder von γ - Al_2O_3 über die Bildung von metastabilen Aluminiumoxiden erfolgen. Dabei beginnt bei ungestörter Kristallisation bei Temperaturen ab etwa 1150°C die Kristallisation des thermodynamisch stabilen α - Al_2O_3 .

Bei vielen Anwendungsgebieten des α - Al_2O_3 hängt dessen Eignung ganz entscheidend von der Korngröße und von der Korngrößenverteilung der α - Al_2O_3 -Partikel ab. Man ist deshalb bestrebt, Verfahren zur Herstellung von α - Al_2O_3 zu entwickeln, bei denen Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung entstehen und bei denen die Partikelgröße gezielt gesteuert und dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt werden kann.

Als weiterer Einsatzbereich des α - Al_2O_3 ist aufgrund seiner vorteilhaften thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften dessen Verwendung zur Herstellung von anorganischen Filtrationsmembranen erstrebenswert. Diese Membranen haben gegenüber organischen Membranen zahlreiche Vorteile: hohe Temperatur- und Druckbeständigkeit, hohe Resistenz gegenüber Korrosion, Abnutzung und bakteriellen Befall, hohe Lebensdauer. Für den Einsatz von α - Al_2O_3 in Filtrationsmembranen ist es aber zwingend erforderlich, daß die α - Al_2O_3 -Partikel der selektiven Schicht eine enge Partikelgrößenverteilung aufweisen, und daß die α - Al_2O_3 -Partikel gleichmäßig angeordnet sind, damit die zwischen den Partikeln befindlichen Poren eine enge Porenradienverteilung aufweisen, um eine befriedigende Trennwirkung der resultierenden Membranen, verbunden mit einem hohen transmembranen Fluß zu erhalten. Für den Einsatz zur Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen für die Gas- und für die Flüssigkeitsfiltration ist es zusätzlich zwingend erforderlich, daß die Korngröße der α - Al_2O_3 -Partikel in der selektiven Schicht im unteren nm-Bereich, also im Bereich zwischen 1 und 100 nm liegt, damit die sich zwischen den Partikeln befindlichen Poren einen für die Ultrafiltration bzw. Gasseparation erforderlichen geringen Durchmesser aufweisen. Dieser muß kleiner als 10 nm sein.

Aus der EP 01 44 097 B1, aus "High Tech Ceramics", S. 2259—2263, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987, aus dem Journal of Material Science 19 (1984), S. 1077—1088, und aus Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 73 (1986), Materials Research Society, S. 659—664, ist ein Verfahren zur Herstellung semipermeabler anorganischer Membranen bekannt, deren selektive Schicht aus Aluminiumoxid besteht. Dazu wird ein poröser Träger mit einer kolloidalen, wäßrigen Böhmit-Lösung (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$) beschichtet, getrocknet und erhitzt bzw. calciniert. Beim Erhitzen entsteht aus dem γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ zunächst unter Wasserabspaltung das γ - Al_2O_3 , und erst bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt die Kristallisation über das δ - und θ - Al_2O_3 zum α - Al_2O_3 . Der Modi-

fikationswechsel vom γ - Al_2O_3 zum α - Al_2O_3 ist aber mit einer Zunahme der Dichte verbunden, die Al_2O_3 -Partikel schrumpfen, und die Porendurchmesser zwischen den Al_2O_3 -Partikeln werden größer. Die nach diesem Verfahren erstellten α - Al_2O_3 -Membranen sind deshalb für den Einsatz als Gas- oder als Ultrafiltrationsmembran nicht geeignet. Außerdem ist bei diesem Verfahren die resultierende Porengröße nur schwer steuerbar.

Aus "High Tech Ceramics", S. 2235—2245, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987, sind Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid-Membranen für die Gasseparation bekannt. Es werden Membransysteme mit zwei bzw. mit drei Schichten beschrieben. Die Systeme mit zwei Schichten bestehen aus einem porösen Träger und einer mikroskopischen, selektiven Deckschicht aus γ - Al_2O_3 , die Systeme mit drei Schichten bestehen aus einem makroporösen Träger mit einer feinporösen Zwischenschicht aus α - Al_2O_3 und einer mikroporösen, selektiven Deckschicht aus γ - Al_2O_3 . Nachteil dieser Membranen ist, daß deren selektive Schichten jeweils nur aus γ - Al_2O_3 bestehen und nicht aber aus α - Al_2O_3 , so daß diese Membranen nicht die o. g. vorteilhaften thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften aufweisen, die analoge Systeme mit einer selektiven Deckschicht aus α - Al_2O_3 hätten. Eine thermische Überführung der selektiven γ - Al_2O_3 -Deckschicht in eine selektive α - Al_2O_3 -Deckschicht ist aber mit den bereits genannten Nachteilen des Modifikationswechsels verbunden.

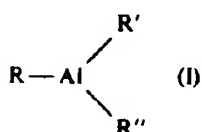
Aus Desalination, 70 (1988), S. 395—404, sind α - Al_2O_3 -Membranen bekannt. Zu deren Herstellung werden poröse Substrate mit einer wäßrigen α - Al_2O_3 -Suspension beschichtet, getrocknet und gesintert. Die auf diese Weise erhaltenen Membranen sind jedoch wegen ihrer relativ großen Porengröße nur für die Mikrofiltration geeignet, nicht jedoch für die Ultrafiltration oder die Gasseparation. Diese Mikrofiltrationsmembranen können zwar zu Ultrafiltrations- oder zu Gasseparationsmembranen weiterverarbeitet werden, dazu werden sie aber mit einer kolloidalen Böhmit-Lösung (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$) beschichtet und es ergeben sich die bereits oben genannten Nachteile.

Aus Thin Solid Films, 77 (1981), S. 129—139, ist ein Verfahren zur Tauchbeschichtung von Gasflächen bekannt. Dazu werden die Glasflächen mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Aluminiumverbindung beschichtet und in eine feuchte, wasserhaltige Atmosphäre gebracht. Das Lösungsmittel verdampft, die Aluminiumverbindung hydrolysiert und es erfolgt eine Polykondensation bis zur Stufe des Hydroxides $\text{Al}(\text{OH})_3$. Durch Erhitzen wird aus diesem Wasser unter Bildung von Al_2O_3 abgespalten und in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur erhält man mit diesem Verfahren amorphe oder kristalline Al_2O_3 -Beschichtungen. Mit diesem Verfahren ist es jedoch nicht möglich, die Partikelgröße der resultierenden Al_2O_3 -Partikel gezielt zu steuern. Ferner können mit diesem Verfahren α - Al_2O_3 -Beschichtungen nur durch die Anwendung entsprechend hoher Temperaturen und einem damit verbundenen Modifikationswechsel des Al_2O_3 erzeugt werden. Dieser Modifikationswechsel ist aber zusätzlich mit den bereits genannten Nachteilen behaftet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Substrate der unterschiedlichsten Art und mit unterschiedlichsten Oberflächenstrukturen mit Beschichtungen aus α - Al_2O_3 versehen werden können. Dabei sollen die α - Al_2O_3 -Partikel der Beschichtung eine enge Korngrößenverteilung

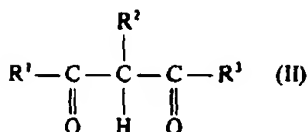
aufweisen, und die Größe der α - Al_2O_3 -Partikel soll gezielt gesteuert werden können und sie soll bei Bedarf auch Werte im unteren nm-Bereich, d. h. zwischen 1 und 100, einnehmen. Ferner sollen die α - Al_2O_3 -Partikel innerhalb der Beschichtung so regelmäßig angeordnet sein, daß die sich zwischen den Partikeln befindlichen Poren eine enge Porenradialverteilung aufweisen. So sollen z. B. poröse Substratmaterialien zur Herstellung von Filtrationsmembranen mit einer Membranschicht aus α - Al_2O_3 derart überzogen werden können, daß der resultierende Porendurchmesser durch die Größe der α - Al_2O_3 -Partikel gezielt gesteuert werden kann. Zur Herstellung von Gas- oder von Ultrafiltrationsmembranen soll der resultierende Porendurchmesser in den Bereich < 10 nm abgesenkt werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß man die Substrate mit kolloidalen Lösungen von kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen beschichtet, welche erhalten worden sind, indem man hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der R , R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen, oder Anionen, bevorzugt NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- oder $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$ -Ionen bedeuten,

vor der Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel in Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen übergeführt hat, indem man für die Komplexierung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I) β -Diketone der allgemeinen Formel II



in der R^1 , R^2 und R^3 jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, oder Wasserstoff-Atome bedeuten,

oder Mischungen dieser β -Diketone verwendet hat, indem man die Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindung mit einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erforderlichen Wassermenge hydrolytisch kondensiert hat, und indem man eine so große Menge an Lösungsmittel verwendet hat, daß nach der hydrolytischen Kondensation eine kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen vorliegt, daß man die beschichteten Substrate trocknet, und daß man die getrockneten Substrate zur Kristallisation auf Temperaturen von $\geq 900^\circ\text{C}$ erhitzt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen aus α - Al_2O_3 -Partikel bestehen, die eine enge Partikelgrößenverteilung besitzen. Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, daß man die Partikel-

größe des resultierenden α - Al_2O_3 gezielt durch den Umfang der Kondensation der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen steuern kann, wenn man deren hydrolytische Kondensation in einer so großen Menge an Lösungsmittel durchführt, daß nach erfolgter Kondensation die resultierenden Partikel nicht agglomerieren, sondern eine kolloidale Lösung bilden. Je geringer der Umfang der Kondensation ist, desto kleiner sind die resultierenden Partikelgrößen. Außerdem wurde überraschenderweise festgestellt, daß man den Umfang der Kondensation durch das Ausmaß der Komplexierung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen, d. h. durch die Menge eines zugegebenen Komplexbildners, sowie durch den Raumbedarf des Komplexbildners, d. h. durch seine sterische Beanspruchung, steuern kann, wenn unter den Reaktionsbedingungen die Bindungen Aluminium/Komplex hydrolytisch nicht gespalten werden. Je größer die Menge an zugegebenem Komplexbildner ist, desto geringer ist der Umfang der Kondensation, d. h. desto früher wird die Kondensation gestoppt, und desto kleiner sind die resultierenden Partikelgrößen. Je größer die Komplexbildner, d. h. je sterisch anspruchsvoller diese sind, desto früher wird die Kondensation gestoppt, und desto kleiner sind die resultierenden Partikelgrößen.

Überraschenderweise wurden in den β -Diketonen der allgemeinen Formel II Komplexbildner gefunden, die in der oben genannten Weise die Kondensation der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen beeinflussen. Während der hydrolytischen Kondensation werden unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Bindungen Aluminium/Komplex hydrolytisch nicht gespalten, so daß nach Beendigung der hydrolytischen Kondensation kondensierte Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen vorliegen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens auf den Substraten die für die Ausbildung dünner α - Al_2O_3 -Membranschichten erforderliche gleichmäßige Packung der Sol-Partikel in eine Gel-schicht auf den Substraten gegeben ist, aus der nach der Kristallisation und der damit verbundenen Partikelschwindung hochporöse α - Al_2O_3 -Schichten mit einer engen Porenradialverteilung entstehen. Diese α - Al_2O_3 -Membranschichten können dann z. B. als Filtrationsmedien eingesetzt werden. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich geworden, durch die gezielte Steuerung der Partikelgröße in der kolloidalen Lösung den resultierenden Porendurchmesser der α - Al_2O_3 -Membranschichten dem jeweiligen Anwendungsfall anzupassen und in den Bereich < 10 nm abzusenken. Somit können diese α - Al_2O_3 -Membranschichten auch für die Ultrafiltration oder für die Gasseparation eingesetzt werden, und mikroporöse Substrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit solchen α - Al_2O_3 -Membranen beschichtet sind, sind als Gasseparations- oder als Ultrafiltrationsmembranen verwendbar.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Beschichtung von Substraten zur Herstellung von Trägermaterialien mit definierten Oberflächeneigenschaften, wie sie z. B. für die Gasanalyse oder für die Gasreinigung, sowie für chemische Umsetzungen mit Hilfe immobilisierter Enzyme oder sonstiger immobilisierter Katalysatoren benötigt werden. Auch in diesem Bereich ist man bestrebt, Trägermaterialien bereitzustellen zu können, deren Oberflächen eine enge Porenradialverteilung aufweisen, und bei de-

nen die Größe der Porenradien gezielt dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt werden kann.

Geeignete hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren sind z. B. Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tripentylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium und dergleichen, sowie Alkoxydialkylaluminiumverbindungen, wie Ethoxydiethylaluminium, Isopropoxydiethylaluminium, Isopropoxydipropylaluminium, Ethoxybutylaluminium, Isopropoxydibutylaluminium, Butoxydibutylaluminium, Hexoxydioctylaluminium und dergleichen, sowie Dialkoxyalkylaluminiumverbindungen und Trialkoxyaluminiumverbindungen, wie Tri-s-butoxyaluminium, Tripropoxyaluminium und dergleichen, sowie Triacyloxyaluminiumverbindungen, wie Aluminiumacetat, Aluminiumpropionat und dergleichen, sowie Aluminiumsalze, wie $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 und dergleichen, sowie Mischungen derselben.

Geeignete β -Diketone der allgemeinen Formel II zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind z. B. Acetylaceton, Ester der Acetessigsäure oder der Malonsäure, sowie Mischungen derselben. Geeignete Estergruppen enthalten 1 bis 8 Kohlenstoffatome und sind z. B. Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppen. Besonders bevorzugt sind Acetylaceton oder Acetessigsäure-ethylester oder Mischungen derselben.

Die zugegebene Menge an β -Diketonen zu den hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen kann in einem weiten Bereich variiert werden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit werden molare Verhältnisse von β -Diketon zu hydrolysierbarer Aluminiumverbindung bevorzugt, die zwischen 0,2 : 1 und 2 : 1 liegen. Diese molaren Verhältnisse liefern nach stöchiometrischer Hydrolyse und anschließender Kondensation Partikelgrößen im Sol, die zwischen 2 und 15 nm liegen. Ganz besonders bevorzugt ist ein molares Verhältnis von 0,5 : 1.

Geeignete Lösungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind alle inerten Lösungsmittel, in denen die eingesetzten β -Diketone, die hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen, die Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen und die kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen eine ausreichende Löslichkeit besitzen. Diese können polare, protische oder dipolar aprotische Lösungsmittel sein, wie z. B. Alkohole, Ketone, Ester oder Ether, oder Mischungen davon, oder unpolare Lösungsmittel, wie z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, oder Mischungen derselben. Die Wahl des geeigneten Lösungsmittels richtet sich nach den Anforderungen des jeweiligen Einzelfalles. Entscheidend ist, daß auch die Zwischenprodukte, d. h. die kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen kolloidal in Lösung bleiben, und es sich keine Suspension bildet.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch technische Lösungsmittel eingesetzt werden. Deren Wassergehalt bewirkt zwar ein Anhydrolysieren der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen, das Ausmaß dieser Hydrolyse ist aber nicht kritisch und beeinflußt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht.

Die Hydrolyse wird stöchiometrisch durchgeführt durch Zugabe einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse erforderlichen Wassermenge. Dadurch werden alle hydrolysierbaren Gruppen abgespalten. Wer-

den z. B. β -Diketon und hydrolysierbare Aluminiumverbindung in einem molaren Verhältnis von 0,5 : 1 eingesetzt, so sind für die Durchführung der vollständigen Hydrolyse pro Mol hydrolysierbarer Aluminiumverbindung mindestens 2,5 Mol Wasser erforderlich. Die Zugabe der erforderlichen Wassermenge kann direkt erfolgen oder aber durch Zugabe eines Lösungsmittel/Wasser-Gemisches.

Die Durchführung der hydrolytischen Kondensation der Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen kann ohne saure Katalyse oder unter saurer Katalyse erfolgen. Bevorzugt wird die hydrolytische Kondensation unter saurer Katalyse durchgeführt, da bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Kondensation zügiger durchgeführt werden kann. Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die hydrolytische Kondensation durch Zugabe von Säuren mit pK_s -Werten $\leq 6,5$ durchgeführt. Hierfür geeignete Säuren sind z. B. Salpeter-, Salz-, Perchlor- oder Schwefelsäure, oder Mischungen dieser Säuren. Das molare Verhältnis von zugesetzter Säure zu hydrolysierbarer Aluminiumverbindung kann in einem weiten Bereich variiert werden, bevorzugt werden Werte, die zwischen 0,01 : 1 und 2 : 1 liegen. Ganz besonders bevorzugte Werte liegen bei 0,1 : 1. Die Menge der zugegebenen Säure hat dabei keinen Einfluß auf die resultierende Partikelgröße, da diese nur durch die Menge und die Art des Komplexbildners bestimmt wird. Die Zugabe der Säure erfolgt zweckmäßigerweise, indem diese der für die Hydrolyse erforderlichen Wassermenge zugesetzt wird.

Die Herstellung der kolloidalen Lösungen der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen erfolgt bevorzugt unter kontrollierten thermischen Bedingungen, z. B. bei Raumtemperatur, es sind aber auch Temperaturen bis 70 oder 80°C möglich. Werden die kolloidalen Lösungen der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen zum Beschichten von Substraten eingesetzt, so sollte die Temperatur nicht zu hoch sein, um eine vorzeitige Vergelung zu verhindern. Bevorzugt werden hierfür Temperaturen, die in der Nähe der Raumtemperatur liegen.

Nach dem Beschichten der Substrate wird aus der anhaftenden, kolloidalen Lösung der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen das Lösungsmittel entfernt, z. B. durch Trocknen des beschichteten Substrates bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C, und das nun mit dem getrockneten Gel, d. h. mit den kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen beschichtete Substrat wird auf Temperaturen von über 900°C erhitzt. Dabei werden die Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen zersetzt und es bildet sich Al_2O_3 . Dieses ist bis ca. 900°C röntgenamorph. Die Kristallisation des α - Al_2O_3 beginnt ab 900°C. Daneben liegt die metastabile γ -Phase vor. Bei Temperaturen von ca. 1100°C ist die thermodynamisch stabile α -Phase vollständig ausgebildet. Bei bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren wird das mit dem getrockneten Gel beschichtete Substrat mit einer Rate von 2 K/min erhitzt.

Bei weiteren Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden den kolloidalen Lösungen der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen α - Al_2O_3 -Partikel zugesetzt. Diese Maßnahme bewirkt eine Herabsetzung des thermisch aktivierten Wachstums der α - Al_2O_3 -Partikel und eine Senkung der Kristallisationstemperatur zum α - Al_2O_3 um ca. 200°C auf ca. 900°C. Bei bevorzugten Ausführungsfor-

men des erfindungsgemäßen Verfahrens werden α - Al_2O_3 -Partikel mit Korngrößen ≤ 500 nm zugesetzt und/oder es werden α - Al_2O_3 -Partikel in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an α - Al_2O_3 , zugegeben.

Bei weiteren Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Viskosität der kolloidalen Lösungen der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen durch Zugabe polymerer, in den Solen löslicher organischer Verbindungen erhöht und den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt. Als bevorzugte Polymere werden Cellulosen oder deren Derivate, z. B. Celluloseester oder Celluloseether, Polyvinylalkohole oder Polyethylenoxide unterschiedlicher Molmasse, oder Mischungen dieser Polymere eingesetzt. Der Polymeranteil der kolloidalen Beschichtungslösung kann in weiten Bereichen variiert werden, bevorzugt wird ein Polymeranteil zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, wobei sich 0,5 bis 1 Gew.-% als besonders vorteilhaft erwiesen haben. Bevorzugte Beschichtungssole weisen in Abhängigkeit von der angewendeten Beschichtungstechnologie dynamische Viskositäten von 10 bis 1000 mPa s auf.

Das Beschichten der Substrate mit den kolloidalen Lösungen der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen kann durch übliche Beschichtungsverfahren erfolgen, z. B. durch Rakel-, durch Tauch- oder durch Spritzverfahren. Dabei kann dem Anwendungsfall entsprechend die Beschichtung der Substrate ein- oder mehrmals aufgetragen werden. Bei bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Beschichtung der Substrate mit kolloidalen Lösungen, deren Konzentration an hydrolysierbarer Aluminiumverbindung 0,1 bis 2 mol/l beträgt. Als besonders vorteilhaft haben sich Konzentrationen von ca. 0,6 mol/l erwiesen. Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden kolloidale Lösungen der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen verwendet, deren Feststoffgehalt zwischen 10 und 60 Gew.-% liegt, ganz besonders bevorzugt sind kolloidale Lösungen der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-%.

Als Substrate können all die Formkörper mit einer α - Al_2O_3 -Beschichtung versehen werden, deren Material die für die Kristallisation des α - Al_2O_3 erforderlichen hohen Temperaturen unbeschadet übersteht. Solche Materialien sind z. B. anorganische oxidische Materialien wie etwa α - Al_2O_3 , Mullit, Cordierit oder Hartporzellan, ferner nicht-oxidische Substrate wie etwa Carbide, z. B. SiC, oder Nitride, z. B. Si_3N_4 , oder auch Substrate aus Kohlenstoff. Dadurch, daß die Kristallisationstemperatur des α - Al_2O_3 durch Impfen der Beschichtungssole mit α - Al_2O_3 um ca. 200°C gesenkt werden kann, können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens auch solche Materialien mit einer α - Al_2O_3 -Beschichtung versehen werden, die Kristallisationstemperaturen von ca. 1100°C nicht unbeschadet überstehen würden, die aber bei Temperaturen von ca. 900°C noch stabil sind.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden mikroporöse Substrate zur Herstellung von Gasseparations- oder von Ultrafiltrationsmembranen mit den kolloidalen Lösungen der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen in der Weise beschichtet, daß sie in das Beschichtungssol getaucht werden, oder daß das

Beschichtungssol durch ein Rakelverfahren aufgetragen wird. Erfolgt die Beschichtung durch Tauchen, so hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die mikroporösen Substrate zwischen 2 und 20 Sekunden in die Beschichtungssole getaucht und anschließend mit einer Geschwindigkeit von bis zu 40 cm/min herausgezogen werden.

Die Trocknung der Gelschicht kann in einem weiten Temperaturbereich bis z. B. 200°C erfolgen. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Trocknung der Gelschicht unter Lösungsmittelatmosphäre bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C erwiesen, wobei 80°C ganz besonders bevorzugt sind. Unter diesen Bedingungen trocknet die Gelschicht innerhalb von ca. 24 Stunden und auf diese Weise werden auf den Substraten besonders gleichmäßige und rißfreie α - Al_2O_3 -Schichten erzeugt.

Bei bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dem Beschichtungssol zur Vermeidung von Trockenrissen Trockenhilfsmittel zugesetzt, dessen Menge in weiten Bereichen variiert werden kann. Bevorzugt wird ein Trockenhilfsmittel zugesetzt, dessen Menge zwischen 1 und 3 Gew.-% liegt, und bevorzugt wird Glycerin als Trockenhilfsmittel eingesetzt.

Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Gasseparations- oder von Ultrafiltrationsmembranen werden die mikroporösen Substrate zur Beschichtung zwischen 2 und 20 Sekunden in ein Beschichtungssol getaucht, dessen Konzentration an hydrolysierbarer Aluminiumverbindung 0,1 bis 2 mol/l beträgt, dem 1 bis 3 Gew.-% an Glycerin und 0,5 bis 5 Gew.-% eines löslichen organischen Polymers zugesetzt sind. Anschließend werden die mikroporösen Substrate mit einer Geschwindigkeit von bis zu 40 cm/min aus dem Beschichtungssol herausgezogen, innerhalb von 24 Stunden bei Temperaturen von 30 bis 40°C unter Lösungsmittelatmosphäre getrocknet und mit einer Geschwindigkeit von 2 K/min auf Temperaturen von ca. 1100°C erhitzt werden. Wird das Beschichtungssol zur Senkung der Kristallisationstemperatur mit α - Al_2O_3 -Partikeln beimpft, so sind unter gleichen Verfahrensbedingungen Temperaturen für die Kristallisation von nur ca. 900°C erforderlich.

Geeignete Substrate zur Herstellung von Gas- oder von Ultrafiltrationsmembranen sind z. B. mikroporöse Träger aus gesinterten anorganischen Oxiden, wie z. B. aus α - Al_2O_3 , Mullit, Cordierit oder Hartporzellan, ferner aus nicht-oxidischen Materialien wie etwa aus Carbiden, z. B. SiC, oder aus Nitriden, z. B. Si_3N_4 , oder auch Substrate aus Kohlenstoff.

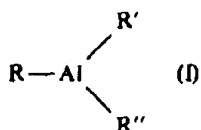
Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Haftung der erfindungsgemäßen α - Al_2O_3 -Beschichtung auf porösen Substraten weiter verbessert werden kann, wenn man vor dem Beschichten das Porenvolumen der Substrate mit einem Lösungsmittel füllt und anschließend die kolloidale Lösung der Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen durch Rakeln auf das Substrat aufträgt. Der Füllgrad des Porenvolumens kann dabei in weiten Bereichen variiert werden und er kann zwischen 0 und 100% liegen. Eine Variation der Rakelstärke ist zwischen 20 und 50 μm möglich. Bevorzugte Lösungsmittel zum Füllen des Porenvolumens sind destilliertes Wasser und Alkohole, wobei sich Alkohole mit einem bis vier Kohlenstoff-Atomen als besonders vorteilhaft erwiesen haben. Solche Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanole und Butanole.

Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen

Verfahrens wird eine Trocknung der beschichteten Substrate unter eingestellter Lösungsmittelatmosphäre (Wasser- oder Alkoholdampf) bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C bevorzugt, wobei sich Temperaturen von 80°C als ganz besonders vorteilhaft erwiesen haben. Während der Trocknung wird durch das Zurückweichen der Lösungsmittelfront in den Substratporen die Solbeschichtung ganz oder teilweise in die oberen Bereiche der Substratporen zurückverlegt. Damit kann auf die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen der α -Al₂O₃-Membran und dem Substrat verzichtet werden, da die Haftung der α -Al₂O₃-Schicht durch deren völlige oder teilweise Penetration in den äußeren Porenraum des Substrates erreicht wird.

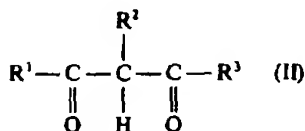
Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Partikelwachstum zuverlässig vermieden und damit ist die Realisierung von Ultrafiltrationsmembranen aus α -Al₂O₃ mit Porenradien < 5 nm möglich.

Geeignete Beschichtungsmittel zur Herstellung von α -Al₂O₃-Beschichtungen bestehen aus einer kolloidalen Lösung von kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen, welche erhalten worden ist, indem man hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen, oder Anionen, bevorzugt NO₃⁻, ClO₄⁻, Cl⁻ oder (SO₄²⁻)_{1/2}-Ionen bedeuten,

vor der Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel in Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen übergeführt hat, indem man für die Komplexierung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I) β -Diketone der allgemeinen Formel II



in der R¹, R² und R³ jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, oder Wasserstoff-Atomen bedeuten,

oder Mischungen dieser β -Diketone verwendet hat, indem man die Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen mit einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erforderlichen Wassermenge hydrolytisch kondensiert hat, und indem man eine so große Menge an Lösungsmittel verwendet hat, daß nach der hydrolytischen Kondensation eine kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen vorliegt.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten die β -Diketone der allgemeinen Formel II in einem molaren Verhältnis

zur hydrolysierbaren Aluminiumverbindung (I) von 0,2 : 1 bis 2 : 1, wobei ein Verhältnis von 0,5 : 1 ganz besonders bevorzugt ist.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten als β -Diketon Acetylaceton und/oder Acetessigsäureethylester, wobei zur Senkung der Kristallisationstemperatur α -Al₂O₃-Partikel zugesetzt sein können. Als vorteilhaft haben sich dabei α -Al₂O₃-Partikel mit Korngrößen von < 500 nm erwiesen und/oder ein mengenmäßiger Anteil an α -Al₂O₃-Partikeln von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an α -Al₂O₃.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten die hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I) in Konzentrationen zwischen 0,1 und 2 mol/l, ganz besonders bevorzugt von 0,6 mol/l, und/oder sie enthalten polymere, in der kolloidalen Lösung lösliche, organische Verbindungen, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 1 Gew.-%. Besonders geeignet sind Cellulosen oder deren Derivate, bevorzugt Celluloseester und/oder Celluloseester, Polyvinylalkohole und/oder Polyethylenoxide.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten ein Trocknungshilfsmittel, vorzugsweise Glycerin zwischen 1 und 3 Gew.-%.

Besonders gut geeignet sind Beschichtungsmittel mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 25 Gew.-%.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Beispiel

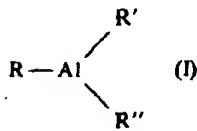
In 25 ml i-Propanol wurden 14,5 g (s-BuO)₃Al gelöst. Dazu wurden 2,95 g Acetylaceton (molares Verhältnis 1 : 0,5) zugetropft und die Mischung wurde 10 Minuten gerührt. Anschließend wurden 6,36 ml H₂O und 3,4 g konz. HNO₃ in 30 ml i-Propanol gemischt, der Lösung mit dem komplexierten Aluminiumalkoholat zugegeben und 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Sol wies einen pH-Wert von 4 auf. Danach wurden 11,8 ml einer Lösung von 5 Gew.-% Hydroxypropylcellulose in Ethanol und 0,21 g Glycerin zugegeben. In diese Beschichtungslösung wurden auf 44% Porosität gesinterte Substrate aus α -Al₂O₃ 10 Sekunden lang getaucht und mit einer Geschwindigkeit von 40 cm/min herausgezogen. Die Trocknung erfolgte in Lösungsmittelatmosphäre bei 40°C innerhalb von 24 Stunden. Anschließend wurden die beschichteten Substrate mit einem gesteuerten Temperprogramm (2 K/min) auf 1100°C bis zur vollständigen Kristallisation des α -Al₂O₃ ausgeheizt. Diese beschichteten Substrate können als Gas- bzw. als Ultrafiltrationsmembran eingesetzt werden.

Gas- bzw. Ultrafiltrationsmembranen nach Beispiel 2 besitzen eine Schichtdicke von 2 µm und Porendurchmesser von < 10 nm.

Patentansprüche

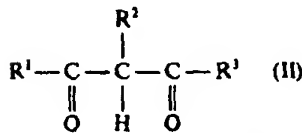
1. Verfahren zur Herstellung von mit α -Al₂O₃ beschichteten Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substrate mit kolloidalen Lösungen von kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen beschichtet, welche erhalten worden sind, indem man hydrolysierbare Alumi-

umverbindungen der allgemeinen Formel I



in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen, oder Anionen, bevorzugt NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- oder $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$ -Ionen bedeuten,

vor der Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel in Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen übergeführt hat, indem man für die Komplexbildung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I) β -Diketone der allgemeinen Formel II



in der R¹, R² und R³ jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, oder Wasserstoff-Atome bedeuten,

oder Mischungen dieser β -Diketone verwendet hat, indem man die Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindung mit einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erforderlichen Wassermenge hydrolytisch kondensiert hat, indem man eine so große Menge an Lösungsmittel verwendet hat, daß nach der hydrolytischen Kondensation eine kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen vorliegt, daß man die beschichteten Substrate trocknet, und daß man die getrockneten Substrate zur Kristallisation auf Temperaturen von $\geq 900^\circ\text{C}$ erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man kolloidale Lösungen verwendet, die β -Diketone der allgemeinen Formel II in einem molaren Verhältnis zur hydrolysierbaren Aluminiumverbindung (I) von 0,2 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt von 0,5 : 1 enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man kolloidale Lösungen verwendet, die als β -Diketone bevorzugt Acetylaceton und/oder Acetessigsäureethylester enthalten.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man kolloidale Lösungen verwendet, bei denen die hydrolytische Kondensation der β -Diketon-Komplexverbindungen unter saurer Katalyse durchgeführt wurde.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man kolloidale Lösungen verwendet, bei denen die hydrolytische Kondensation unter Zugabe von Säuren, welche in wäßrigen Systemen pK_s -Werte $\leq 6,5$ aufweisen, durchgeführt wurde.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man kolloidale Lösungen verwendet, bei denen die Säure für die saure Katalyse in einem molaren Verhältnis zur hydrolysierbaren Aluminiumverbindung (I) von 0,01 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt von 0,5 : 1 zugesetzt wurde.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die kolloidale Lösung vor dem Beschichten zur Senkung der Kristallisationstemperatur mit α - Al_2O_3 -Partikeln beimpft.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die kolloidale Lösung mit α - Al_2O_3 -Partikeln mit Korngrößen $< 500 \text{ nm}$ beimpft.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die kolloidale Lösung mit 0,01 bis 2 Gew.-% an α - Al_2O_3 -Partikeln, bezogen auf die Gesamtmenge an α - Al_2O_3 , beimpft.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man kolloidale Lösungen mit Konzentrationen an hydrolysierbarer Aluminiumverbindung (I) von 0,1 bis 2 mol/l, bevorzugt von 0,6 mol/l verwendet.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskosität der kolloidalen Lösung durch Zugabe polymerer, in der kolloidalen Lösung löslicher, organischer Verbindungen auf für die Beschichtung geeignete Werte einstellt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man der kolloidalen Lösung 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% an polymeren, organischen Verbindungen zusetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymere, organische Verbindungen Cellulosen oder deren Derivate, bevorzugt Celluloseester und/oder Celluloseether, Polyvinylalkohole und/oder Polyethylenoxide zusetzt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man der kolloidalen Lösung Trocknungshilfsmittel, vorzugsweise Glycerin zusetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 3 Gew.-% an Trocknungshilfsmittel zusetzt.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man kolloidale Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 25 Gew.-% verwendet.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das Porenvolumen der Substrate vor dem Beschichten mit destilliertem Wasser oder mit Alkoholen, bevorzugt mit Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol oder s-Butanol füllt.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die kolloidalen Lösungen durch Rakeln auf die Substrate aufträgt.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die beschichteten Substrate unter eingestellter Lösungsmittelatmosphäre, bevorzugt unter Wasser- oder Alkoholdampf trocknet.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der An-

sprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die beschichteten Substrate bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C, bevorzugt bei 80°C trocknet.

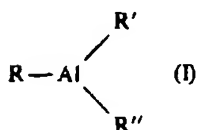
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die beschichteten und getrockneten Substrate zur Kristallisation mit einer Rate von 2 K/min erhitzt.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man mikroporöse Substrate zur Herstellung von Ultrafiltrations- oder Gasseparationsmembranen beschichtet.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man Substrate zur Herstellung von Trägermaterialien für Katalysatoren oder für Indikatoren oder für Enzyme beschichtet.

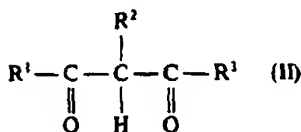
24. Mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichtete Substrate, erhältlich durch ein Herstellungsverfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22.

25. Beschichtungsmittel zur Herstellung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen, gekennzeichnet durch eine kolloidale Lösung von kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen, welche erhalten worden ist, indem man hydrolysierbare Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel I



in der R, R' und R'' jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Acyloxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen, oder Anionen, bevorzugt NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- oder $(\text{SO}_4^{2-})_2$ -Ionen bedeuten,

vor der Hydrolyse in einem inerten Lösungsmittel in Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen übergeführt hat, indem man für die Komplexbildung der hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen (I) β -Diketone der allgemeinen Formel II



in der R¹, R² und R³ jeweils verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, oder Wasserstoff-Atomen bedeuten,

oder Mischungen dieser β -Diketone verwendet hat, indem man die Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen mit einer mindestens für eine vollständige Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen erforderlichen Wassermenge hydrolytisch kondensiert hat, und indem man eine so große Menge an Lösungsmittel verwendet hat, daß nach der hydrolytischen Kondensation eine kolloidale Lösung der kondensierten Aluminium/ β -Diketon-Komplexverbindungen vorliegt.

26. Beschichtungsmittel nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß es die β -Diketone der allgemeinen Formel II in einem molaren Verhältnis zur hydrolysierbaren Aluminiumverbindung (I) von 0,2 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt von 0,5 : 1 enthält.

27. Beschichtungsmittel nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß es als β -Diketon Acetylaceton und/oder Acetessigsäureethylester enthält.

28. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Senkung der Kristallisationstemperatur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel enthält.

29. Beschichtungsmittel nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel mit Korngrößen < 500 nm enthält.

30. Beschichtungsmittel nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 bis 2 Gew.-% an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel, bezogen auf die Gesamtmenge an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, enthält.

31. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an hydrolysierbarer Aluminiumverbindung (I) zwischen 0,1 und 2 mol/l, bevorzugt bei 0,6 mol/l, liegt.

32. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß es polymere, in der kolloidalen Lösung lösliche, organische Verbindungen enthält.

33. Beschichtungsmittel nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% an polymeren, organischen Verbindungen enthält.

34. Beschichtungsmittel nach Anspruch 32 oder 33, dadurch gekennzeichnet, daß es als polymere, organische Verbindungen Cellulosen oder deren Derivate, bevorzugt Celluloseester und/oder Celluloseether, Polyvinylalkohole und/oder Polyethylenoxide enthält.

35. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Trocknungshilfsmittel, vorzugsweise Glycerin enthält.

36. Beschichtungsmittel nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 3 Gew.-% eines Trocknungshilfsmittels enthält.

37. Beschichtungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Feststoffgehalt von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 25 Gew.-% enthält.